

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2003326609 A
(43) Date of publication of application: 19.11.2003

(51) Int. Cl. B29C 70/10
B29C 70/52
// B29K105:08, B29L 31:06

(21) Application number: 2002133810

(22) Date of filing: 09.05.2002

(71) Applicant: UBE NITTO KASEI CO LTD

(72) Inventor: OTA SHINJI

(54) LINEAR OR ROD-SHAPED COMPOSITE
MATERIAL MADE OF FIBER- REINFORCED
THERMOPLASTIC RESIN AND ITS
MANUFACTURING METHOD

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fiber-reinforced composite material which is ecological even in industrial disposal, incineration ash disposal, etc.

SOLUTION: The linear composite material made of a fiber-reinforced thermoplastic resin has a shell component and a core component. Core-shell type composite fibers of the thermoplastic resin in which the melting point of the shell component is by at least 20°C lower than the melting point of the core component are converged, and the shell component is fused while

being stretched at a temperature between the melting point of the shell component and the melting point of the core component. The linear composite material 4 is formed flatly, and its tensile strength is at least 4.0 CN/dtex.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-326609
(P2003-326609A)

(43) 公開日 平成15年11月19日 (2003. 11. 19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 2 9 C 70/10		B 2 9 K 105: 08	4 F 2 0 0
70/52		B 2 9 L 31: 06	
// B 2 9 K 105: 08		B 2 9 C 67/14	X
B 2 9 L 31: 06			D

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-133810 (P2002-133810)

(22) 出願日 平成14年 5 月 9 日 (2002. 5. 9)

(71) 出願人 000120010

宇部日東化成株式会社
東京都中央区東日本橋 1 丁目 1 番 7 号

(72) 発明者 太田 信次

東京都中央区東日本橋 1-1-7 宇部日
東化成株式会社内

(74) 代理人 10008/686

弁理士 松本 雅利

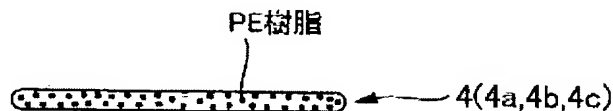
Fターム(参考) 4F205 AA11 AA25 AA29 AB11 AD16
AG14 AH43 AR04 AR06 HA05
HA27 HA35 HA37 HA43 HB02
HB13 HC02 HC10 HC13 HC14
HC20 HK04 HK16

(54) 【発明の名称】 繊維強化熱可塑性樹脂製線状ないしはロッド状複合材およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 産業廃棄、焼却の残灰廃棄等においても環境への影響が小さい繊維強化複合材を提供すること。

【解決手段】 繊維強化熱可塑性樹脂製の線状複合材は、鞘成分と芯成分とを備え、鞘成分の融点が前記芯成分の融点より20℃以上低い熱可塑性樹脂からなる鞘芯型複合紡糸繊維を集束し、前記鞘成分の融点以上で、前記芯成分の融点以下の温度で、延伸しつつ前記鞘成分を融合させたものである。この線状複合材4は、扁平な形状に形成され、引張強度が4.0CN/dtex以上になっている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 鞘成分と芯成分とを備え、前記鞘成分の融点が前記芯成分の融点より20℃以上低い熱可塑性樹脂からなる鞘芯型複合紡糸繊維を集束し、前記鞘成分の融点以上で、前記芯成分の融点以下の温度で、延伸しつつ前記鞘成分を融合させた繊維強化熱可塑性樹脂製の線状複合材であって、前記線状複合材は、引張強度が4.0cN/dtex以上であることを特徴とする繊維強化熱可塑性樹脂製線状複合材。

【請求項2】 前記鞘芯型複合紡糸繊維は、前記芯成分の樹脂がポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンから選択されることを特徴とする請求項1記載の繊維強化熱可塑性樹脂製線状複合材。

【請求項3】 請求項1又は2記載の繊維強化熱可塑性樹脂製線状複合材を複数本集合し、前記鞘成分樹脂の融点以上で、前記芯成分の融点以下の温度で熱賦形しつつ融合させて長尺ロッド状としたことを特徴とする繊維強化熱可塑性樹脂製ロッド状複合材。

【請求項4】 鞘成分と芯成分とを備え、前記鞘成分の融点が前記芯成分の融点より20℃以上低い熱可塑性樹脂からなる鞘芯型複合紡糸繊維を集束し、前記鞘成分の融点以上で、前記芯成分の融点以下の温度で、延伸しつつ前記鞘成分を融合して、引張強度が4.0cN/dtex以上の長尺線状材とすることを特徴とする繊維強化熱可塑性樹脂製線状複合材の製造方法。

【請求項5】 鞘成分の融点と芯成分の融点より20℃以上低い熱可塑性樹脂よりなる芯鞘型複合紡糸繊維を集束し、鞘成分の融点以上、芯成分の融点以下の温度で延伸しつつ鞘成分を融合して引張強度が4.0cN/dtex以上の線状複合材を得、しかる後、さらにこの線状複合材を熱賦形して所定断面形状のロッド状複合材とすることを特徴とする繊維強化熱可塑性樹脂製ロッド状複合材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、農業用、漁業用、土木・建築資材用(パイプ)、ケーブル用、産業資材用の繊維強化熱可塑性樹脂製の複合材料に関し、特に、ガラス長繊維を補強材として使用しない、廃棄、焼却、リサイクル使用に好適で安価な繊維強化熱可塑性樹脂製線状ないしはロッド状複合材とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】従来、繊維強化合成樹脂製の長尺複合材といえば、実用物性重視の点からガラス長繊維、芳香族ポリアミド繊維等のスーパー繊維を補強材とし、不飽和ポリエステル樹脂、あるいは熱可塑性樹脂をマトリックス材料として固めた棒状、パイプ状などの長尺複合材が知られている。

【0003】しかし、このような構成の繊維強化合成樹脂製複合材には、産業廃棄時の環境汚染、焼却時の残灰廃棄等において問題があった。また、PET、ナイロンなど単体繊維の高温・高倍率延伸、緩和アニール処理した高強度グレード繊維などを補強材とし、それより融点の低い熱可塑性樹脂、或いは、繊維で溶融複合した複合材料も考案されている。

【0004】ところが、このような複合材料では、溶融樹脂を補強繊維間に均等に分散溶融させるためには、繊維集束時に繊維束を細く、多分散させるなどのファインな操作が必要となり、作業性とコストアップが問題となっていた。

【0005】一方、この均等分散問題を解決するために、予め補強繊維の融点より低融点のマトリックス樹脂を、当該補強繊維の表面或いは表面の一部に複合させて溶融紡糸或いは更に延伸した複合長繊維を集束し、溶融固化する考案もなされている。

【0006】しかしながら、従来の繊維強化合成樹脂製の複合材は、各種形状への加工時のフレキシビリティを優先するがゆえに、複合長繊維の延伸製造過程で、補強繊維が十分に高強度化する程度の温度、倍率が掛けられていないのが現状であり、複合材として実用に耐え得る物性が達成されず、物性用途が限られた範囲にとどまっていた。

【0007】本発明者らは、このような従来技術の課題をそれぞれ鋭意検討し、廃棄、焼却、リサイクル、コスト、物性の点でバランスの取れた複合材を案出するに至った。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、鞘成分と芯成分とを備え、前記鞘成分の融点と前記芯成分の融点より20℃以上低い熱可塑性樹脂からなる鞘芯型複合紡糸繊維を集束し、前記鞘成分の融点以上で、前記芯成分の融点以下の温度で、延伸しつつ前記鞘成分を融合させた繊維強化熱可塑性樹脂製の線状複合材であって、前記線状複合材は、引張強度が4.0cN/dtex以上であることを特徴とする。

【0009】前記鞘芯型複合紡糸繊維は、前記芯成分の樹脂がポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンから選択することができる。

【0010】また、本発明は、前記繊維強化熱可塑性樹脂製線状複合材を複数本集合し、前記鞘成分樹脂の融点以上で、前記芯成分の融点以下の温度で熱賦形しつつ融合させて長尺ロッド状としたことを特徴とする。

【0011】さらに、本発明は、鞘成分と芯成分とを備え、前記鞘成分の融点と前記芯成分の融点より20℃以上低い熱可塑性樹脂からなる鞘芯型複合紡糸繊維を集束し、前記鞘成分の融点以上で、前記芯成分の融点以下の温度で、延伸しつつ前記鞘成分を融合して、引張強度が4.0cN/dtex以上の長尺線状材とすることを特

徴とする。

【0012】また、本発明は、鞘成分の融点が芯成分の融点より20℃以上低い熱可塑性樹脂よりなる芯鞘型複合紡糸繊維を集束し、鞘成分の融点以上、芯成分の融点以下の温度で延伸しつつ鞘成分を融合して引張強度が4.0 cN/dtex以上の線状複合材を得、しかる後、さらにこの線状複合材を熱賦形して所定断面形状のロッド状複合材とすることを特徴とする。

【0013】本発明の複合材は、PP、PET、ナイロン等の汎用樹脂繊維を芯成分ないしは補強材とし、マトリックス樹脂を鞘成分として複合紡糸した繊維を基本構成としているが、周知の通り、これらの熱可塑性汎用樹脂繊維単体の引張物性を向上させるためには、延伸過程で分子鎖をなるべく繊維方向に配向し、併せて結晶化を促進する必要がある。

【0014】その為に繊維樹脂の融点に比較的近い高温で、高倍率延伸し、PETにおいては、更に高温のアニール、或いは、緩和処理、ナイロンにおいても高温の緩和アニール処理が必要である。

【0015】一方、本発明のマトリックス樹脂となる複合繊維の鞘成分樹脂は、所望の複合材形状への熱賦形、加工性、コストの点で芯成分樹脂の融点より20℃以上低い融点を有する熱可塑性樹脂であれば限定するものではないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・ブテン1等の α オレフィンの2元、3元共重合PP等のポリオレフィン樹脂が好適である。

【0016】ところが、PP、PET、ナイロンを芯成分とし、前記ポリオレフィン樹脂を鞘成分とした複合紡糸繊維では、複合材としての補強繊維である芯成分繊維を実用上十分な繊維物性とするためには、前述の通り、高温下での高倍率延伸、或いは、その後の高温アニール処理が必要であり、この様な温度では、好適な鞘成分樹脂が溶融してしまう。

【0017】そこで、本発明では、芯・補強繊維を高物性化するために、延伸時にあえて鞘成分のマトリックス樹脂が、溶融する高温を掛けて延伸することにした。

【0018】これは、延伸後、所望の形に熱賦形、或いは、更に集合し、大きな形に熱賦形する上では、最終的な複合材物性に影響が及ばないという発想の元に以下の実証試験でこれを確認した。

【0019】すなわち、延伸時、アニール時に、鞘成分のマトリックス成分をあえて溶融する高温で高倍率延伸する実証試験と、延伸、アニール時に鞘成分のマトリックス成分を溶融させない温度で、延伸トラブルが発生しない範囲内の高倍率で延伸する実施試験とを行い、これらを比較検討した結果、鞘成分が溶融し、更に高倍率延伸を掛けても鞘成分の溶融に伴う延伸トラブルがまったく発生しないことを確認した。

【0020】また、鞘成分を溶融しない場合に比べて延伸倍率が上がり、更に、これら融合複合材と未融合繊維

束とを、複合材として賦形する温度、即ち鞘成分マトリックス樹脂が溶融する温度で熱処理しても融合複合材を使ったものの引張強度がまったく低下せず、一方未融合繊維束を使ったものは、引張強度が半減することを見出したのである。

【0021】これは未融合繊維の溶融前の引張強度には、鞘成分樹脂の延伸、分子配向による強力効果が大きい、一旦溶融してしまえばその効果は、殆どない程度まで低下してしまうこと。

【0022】延伸融合複合材では、その効果は延伸時に既に消失してしまっているが、反面、高温・高倍率延伸による芯成分繊維の強度アップ効果が大きく、また再度鞘成分を溶融しても既に鞘成分樹脂が溶融・低配向状態にあるため、強力変化が非常に小さいためである。

【0023】

【発明の実施形態】以下に、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。

(実施例1) 芯成分1のPP樹脂としてMI=20のアイソタクチックポリプロピレンを使用し、また、鞘成分2のPE樹脂としてMI=14の高密度ポリエチレンを使用し、定法の複合紡糸設備、芯鞘型複合紡糸ノズル(50H)を用い、芯/鞘断面比=6/4で、200℃で紡糸し、単糸繊度：444 dtexの、図1に断面形状を示す未延伸糸3を得た。

【0024】引き続き、この紡糸未延伸糸3の50フィラメントを集束し、大気圧下、水蒸気加熱(100℃)及び155℃(絶対圧：559 kPa)の飽和水蒸気圧下の2段で、全延伸倍率20倍のローラー延伸を行い、延伸と共にPEで繊維間を融合したトータル繊度1,110 dtex、フィラメント数：50(理論PP単繊維繊度：13.0 dtex)の扁平状に、鞘成分2のPE樹脂で融合させた、図2に断面形状を示すようなPP繊維強化長尺線状複合材4を作製した。このPP繊維強化長尺線状複合材4の引張強度は、5.1 cN/dtexであった。

【0025】次に、前記長尺線状複合材4を用い、図3に示すような円形断面に熱賦形した長尺ロッド状複合材5を作製した。このロッド状複合材5は、長尺線状複合材4を、21本集束し(トータル繊度23,310 dtex)、140℃に加熱した円形集合ダイス、140℃に加熱した熱風雰囲気チューブ、冷却円形ダイスを順次通過させ、見かけの直径約2mmの円形断面ロッド(目付：2.33 g/m)としたものであり、このロッドの引張強度は、1.13 kNであった。

【0026】(実施例2) 芯成分1a/鞘成分2aの断面比を5/5とした以外は、実施例1と同じ条件で、未延伸糸3aを得た後に、扁平状にPE融合したPP繊維強化長尺線状複合材4a(理論PP単繊維繊度：10.9 dtex)を作製した。このPP繊維強化長尺線状複合材4aの引張強度は、4.0 cN/dtexであつ

た。

【0027】次に、実施例1と同じ条件で見かけの直径約2mmの円形断面の長尺ロッド状複合材5a（目付：2.34g/m）を作製した。このロッドの引張強度は0.92kNであった。

【0028】（比較例1）紡糸ノズル数を333H、紡糸温度を210℃以外は、実施例1と同じ条件で単糸繊度：133d texの未延伸糸を得た。引き続きこの紡糸未延伸糸（333フィラメント）を集束し、大気圧下、水蒸気加熱（100℃）により延伸倍率7倍でローラー延伸し、トータル繊度7,859d tex、フィラメント数：333のPP/PE延伸トウを作製した。この延伸トウの引張強度は、4.1cN/d texであった。

【0029】次に、前記延伸トウを使い、集束本数を3本とした以外は実施例1と同じ条件で見かけの直径約2mmの円形断面ロッド（目付：2.36g/m）を作製した。このロッドの引張強度は0.55kNであり、同じ外形及び目付である実施例1、2のロッドより劣っていた。

【0030】（実施例3）芯成分1bの樹脂として定法の固相重合法で分子量調整した固有粘度（IV）1.22のポリエチレンテレフタレート（PET）を使用し、鞘成分2bの樹脂にPEを用い、紡糸温度を295℃とした以外は、実施例1と同じ条件で紡糸し、単糸繊度：167d texの未延伸糸3bを得た。

【0031】引き続き実施例1と同様に延伸後、200℃熱風加熱による3%緩和処理を行い、トータル延伸倍率を7.5倍として、鞘成分2bのPE樹脂で融合させた扁平状のPET繊維強化長尺線状複合材4b（理論PET単繊維繊度：15.2d tex）を作製した。このPET繊維強化長尺線状複合材4bの引張強度は、5.0cN/d texであった。

【0032】次に、PET繊維強化長尺線状複合材4bの集束本数を26本とした以外は、実施例1と同じ条件で見かけの直径約2mmの円形断面の長尺ロッド状複合材5b（目付：2.89g/m）を作製した。このロッドの引張強度は、1.41kNであった。

【0033】（比較例2）紡糸ノズル数を125Hにした以外は、実施例3と同じ条件で単糸繊度：100d texの未延伸糸を得た。引き続きこの紡糸未延伸糸（125フィラメント）を集束し、大気圧下、水蒸気加熱（100℃）により延伸倍率5.5倍でローラー延伸し、トータル繊度2,700d tex、フィラメント

数：125のPET/PE延伸トウを作製した。この引張強度は、4.3cN/d texであった。

【0034】次に、前記延伸トウを使い、集束本数を11本とした以外は、実施例1と同じ条件で見かけの直径約2mmの円形断面ロッド（目付：2.97g/m）を作製した。このロッドの引張強度は0.83kNであり、同じ外形及び目付である実施例3のロッドより劣っていた。

【0035】（実施例4）芯成分1cの成分樹脂として硫酸相対粘度（RV）2.7のナイロン66（PA66）を使用し、鞘成分2cの樹脂にPEを用い、紡糸温度を290℃とした以外は、実施例1と同じ条件で紡糸し、単糸繊度：128d texの未延伸糸3cを得た。

【0036】引き続き実施例1と同様に延伸後、200℃熱風加熱による6%緩和処理を行い、トータル延伸倍率を6.0倍の扁平状にPE融合したナイロン66繊維強化長尺線状複合材4c（理論PA66単繊維繊度：14.2d tex）を作製した。この繊維強化長尺線状複合材4cの引張強度は、5.4cN/d texであった。

【0037】次に、集束本数を23本とした以外は、実施例1と同じ条件で見かけの直径約2mmの円形断面の長尺ロッド状複合材5c（目付：2.55g/m）を作製した。このロッドの引張強度は1.31kNであった。

【0038】（比較例3）紡糸ノズル数を125Hにした以外は、実施例4と同じ条件で単糸繊度：83d texの未延伸糸を得た。引き続きこの紡糸未延伸糸（125フィラメント）を集束し、大気圧下、水蒸気加熱（100℃）により延伸倍率4.3倍でローラー延伸し、トータル繊度2,950d tex、フィラメント数：125のナイロン66/PE延伸トウを作製した。この延伸トウの引張強度は4.4cN/d texであった。

【0039】次に、前記延伸トウを使い、集束本数を9本とした以外は、実施例1と同じ条件で見かけの直径約2mmの円形断面ロッド（目付：2.66g/m）を作製した。このロッドの引張強度は0.71kNであり、同じ外形及び目付である実施例4のロッドより劣っていた。

【0040】以上の実施例および比較例の製造条件などを以下の表1および表2にまとめて示している。

【0041】

【表1】

	1次製造条件									
	樹脂		粉末							延伸
	芯	鞘	芯/鞘比 in vol.	芯比 in wt	温度℃	圧力MPa	単糸T	トータルT	速度	
実施例1	I-PP(MI=20)	HDPE(MI=14)	6/4	0.5871	200	50	444	22,200	オブソネ蒸気100/高圧蒸気155	20
実施例2	I-PP(MI=20)	HDPE(MI=14)	5/5	0.4866	200	50	444	22,200	オブソネ蒸気100/高圧蒸気155	20
比較例1	I-PP(MI=20)	HDPE(MI=14)	6/4	0.5871	210	333	133	44,289	オブソネ蒸気100	7
実施例3	PET(IV=1.22)	HDPE(MI=14)	6/4	0.6832	295	50	167	8,350	#1	7.5
比較例2	PET(IV=1.22)	HDPE(MI=14)	6/4	0.6832	295	125	100	12,500	オブソネ蒸気100	5.5
実施例4	PA66(融融RV=2.7)	HDPE(MI=14)	6/4	0.6404	290	50	128	6,400	#2	6.0
比較例3	PA66(融融RV=2.7)	HDPE(MI=14)	6/4	0.6404	290	125	83	10,375	オブソネ蒸気100	4.3

IV: 固有粘度

オブソネ蒸気: 大気圧蒸気

融融RV: 融融相対粘度

*1 オブソネ蒸気100/高圧蒸気155/緩和3% at 200℃ 乾熱風

*2 オブソネ蒸気100/高圧蒸気155/緩和6% at 200℃ 乾熱風

【表2】

	実施例は1次複合材*3				実施例は2次複合材、比較例は1次複合材(140℃の熱融着)							
	延伸		延伸物/引張強度		集束・合糸			合糸芯繊維成分(理論)			融着複合ロッド	
	単糸T	トータルT	延伸融合	cN/dtex	本数	単フィラメント径	トータルT	単糸T	トータルT	目付g/m	*2	*4
実施例1	22.2	1,110	○	5.1	21	1,050	23,310	13.03	13,685	2.33	1.13	8.3
実施例2	22.3	1,115	○	4.0	21	1,050	23,415	10.85	11,394	2.34	0.92	8.1
比較例1	23.6	7,859	×	4.1	3	999	23,577	13.86	13,842	2.36	0.55	4.0
実施例3	22.2	1,110	○	5.0	26	1,300	28,860	15.17	19,171	2.89	1.41	7.4
比較例2	21.6	2,700	×	4.3	11	1,375	29,700	14.76	20,291	2.97	0.83	4.1
実施例4	22.2	1,110	○	5.4	23	1,150	25,530	14.22	16,349	2.55	1.31	8.0
比較例3	23.6	2,950	×	4.4	9	1,125	26,550	15.11	17,003	2.66	0.71	4.2

延伸融合○: 融合(一体ソック状態)

T: dtex

外径φ2mm 90kgf=0.88kN

延伸融合×: 未融合(マルチフィラメント状態)

1次複合材: 繊維強化熱可塑性樹脂製長尺線状複合材

2次複合材: 繊維強化熱可塑性樹脂製ロッド状複合材(140℃熱融着)

*1 融着後/芯繊維強度(理論): 融着後引張強度/芯繊維強度

*2 引張強度kN

*3 比較例は、繊維延伸トウの性状、物性を示す。

*4 cN/dtex

【0042】上記実施例で示した本発明の繊維強化熱可塑性樹脂製長尺線状複合材4, 4a, 4b, 4cは、必要に応じて公知の着色剤、耐候剤、難燃剤等の各種添加剤を添加することができる。

【0043】また、線状複合材4, 4a, 4b, 4cを所望の形態に熱成形する際においては、公知の複合材で実施されているPE等の熱可塑性樹脂による表面被覆をすることができる。

【0044】また、パイプ等においては、中芯パイプには、線状複合材4, 4a, 4b, 4cの剛性を、複合材トータル繊維度を調整する事によって調整したものを、平行配列、撚り掛け、或いはフィラメントワインド加工等によって導入することができる。

【0045】前記パイプ等への複合材導入時の加工において、線状複合材4, 4a, 4b, 4cの剛性が大きすぎると加工が円滑に行われにくいことがあるが、これらの加工を円滑に行うためには、複合材1本のトータル繊維度を概ね1,200dtex未満とすることが望ましい。

【0046】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明にかかる繊維強化熱可塑性樹脂製線状ないしはロッド状複合材は、ガラス繊維、アラミド繊維等を使用していないので、産業廃棄、焼却の残灰廃棄等においても環境への影響が小さい材料である。

【0047】また、汎用繊維を高倍率延伸した補強材であるため、引張強度、剛性において従来の熱可塑性複合材に対して各段に優れているとともに、経済性にも優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる繊維強化熱可塑性樹脂製線状複合材に用いる紡糸未延伸糸の一例を示す断面図である。

【図2】本発明にかかる繊維強化熱可塑性樹脂製線状複合材の一実施例を示す要部断面図である。

【図3】本発明にかかる繊維強化熱可塑性樹脂製ロッド状複合材の一実施例を示す要部断面図である。

【符号の説明】

1, 1a, 1b, 1c 芯成分

2, 2a, 2b, 2c 鞘成分

3, 3a, 3b, 3c 紡糸未延伸糸

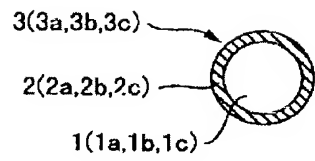
4, 4a, 4b, 4c
状複合材

纖維強化熱可塑性樹脂製線

5, 5a, 5b, 5c
ッド状複合材

纖維強化熱可塑性樹脂製口

【図1】



【図2】



【図3】

